



(19)

Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 808 212 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
07.04.1999 Patentblatt 1999/14

(21) Anmeldenummer: 96901322.6

(22) Anmeldetag: 23.01.1996

(51) Int. Cl.⁶: B01D 65/06, C12H 1/075

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP96/00258

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 96/23579 (08.08.1996 Gazette 1996/36)

(54) REINIGUNGSVERFAHREN FÜR MEMBRANFILTER

METHOD OF CLEANING MEMBRANE FILTERS

PROCEDE DE NETTOYAGE POUR FILTRES A MEMBRANE

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE DK FR GB IT LI NL SE

(30) Priorität: 01.02.1995 DE 19503060

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
26.11.1997 Patentblatt 1997/48

(73) Patentinhaber:
HENKEL-ECOLAB GmbH & CO. OHG
40591 Düsseldorf (DE)

(72) Erfinder:
• KRACK, Ralf
D-40237 Düsseldorf (DE)
• MANNERS, Helen
Bucks HP13 7BQ (GB)

(74) Vertreter: Hase, Christian, Dr.
Henkel KGaA
TFP / Patentabteilung
40191 Düsseldorf (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
WO-A-91/00333 FR-A- 2 660 211

- PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2, no. 46 (C-77), 28. März 1978 & JP,A,53 001178 (DAICEL KK), 7. Januar 1978, & DATABASE WPI Section Ch, Week 7807 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A88, AN 78-13318a
- PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 14, no. 90 (C [0691] , 20. Februar 1990 & JP,A,01 304007 (YUUHOO CHEM KK), 7. Dezember 1989, & DATABASE WPI Section Ch, Week 9004 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class D25, AN 90-026200 & CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 113, no. 8, 20. August 1990 Columbus, Ohio, US; abstract no. 62166, "Agents for washing ion exchange membranes"
- DATABASE WPI Week 7651 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 76-95160x XP002004914 & JP,A,51 125 958 (EBARA INFILCO CO) , 3. November 1976
- DESALINATION, Bd. 71, Nr. 3, März 1989, AMSTERDAM, NL, Seiten 325-335, XP000087751 GUN TRÄGARDH: "Membrane Cleaning"
- FOOD TECHNOLOGY, Bd. 47, Nr. 5, Mai 1993, CHICAGO, US, Seiten 104-108, XP000373050 K. M. REISTERER: "Mapping Protein Foulants on Polysulfone Membranes Using Microspectrophotometry"

EP 0 808 212 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingeleitet, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein enzymatisches Verfahren zur Reinigung von Membranen, insbesondere von Membranen zur Mikrofiltration, die in Brauereien zur Filtration von Bier verwendet werden. Durch das erfindungsgemäße Reinigungsverfahren werden Verblockungen der Membran beseitigt, so daß zur Klarfiltration von Bier auf ökonomische Weise Mikrofiltrationsmembranen verwendet werden können. Hierdurch kann die bisher übliche Filtration über Kieselgur, die nach Ende der Gebrauchsduer als Abfall beseitigt werden muß, durch eine wesentlich abfallärmere Membranfiltration ersetzt werden.

[0002] In Brauereien werden verstärkt Membranfiltrationsanlagen zu unterschiedlichen Zwecken eingesetzt. Beispielsweise genannt seien: 1) Kaltsterilisation von Bier mit Dead-End-Mikrofiltrationsmembranen direkt vor dem Füller, 2) Aufbereitung von Heferestbier sowie Rückbier mit Cross-Flow-Mikrofiltration und 3) Klarfiltration von Bier mit Cross-Flow-Mikrofiltration anstelle der Kieselgurfiltration (befindet sich noch im Versuchsstadium).

[0003] Bisher ist es praktisch nicht möglich, die beispielsweise aus Polypropylen bestehenden Filtermaterialien so zu reinigen, daß ein reibungloser Betriebsablauf auf Dauer gewährleistet ist. Die Membranen unterliegen unterschiedlichen Verblockungsursachen. Zum einen bildet sich auf den Membranen eine Deckschicht, die zu Leistungsverlusten führt. Diese Deckschicht kann durch eine klassische Reinigung entfernt werden. Daneben findet aber auch zum anderen eine innere Verblockung der Membranporen statt, die bislang als irreversibel angesehen wurde. Dies äußert sich in einem kontinuierlichen Druckanstieg oder in einer Leistungsreduzierung der Membranen. Besonders bei der oben unter 3) genannten Klarfiltration fällt die mit zunehmender Membranverblockung einhergehende Produktveränderung wie beispielsweise Aufhellung des Biers und Entfernung von Aromastoffen unangenehm ins Gewicht. Die Verblockung kann aus einer sogenannten Primärverblockung bestehen, bei der Trübstoffe, Hefereste etc. auf der Membran abgelagert werden. Diese Art der Verblockung ist konventionell entfernbbar. Weiterhin kann eine sogenannte Sekundärverblockung der Poren eintreten, die von Bierinhaltsstoffen hervorgerufen wird, die in den Poren der Membran adsorbieren. Hierbei kann es sich um Glucane, höhere Alkohole, Ester sowie Wachse, Polypheophole und Polysaccharide handeln. Diese Art der Porenverblockung kann nun erstmals mit dem erfindungsgemäßen Verfahren rückgängig gemacht werden.

[0004] In der Bierbrauerei ist es bekannt, soweit es nationale Regelungen erlauben, dem Bier Enzymmischungen zuzusetzen, die die Aufgabe haben, nicht stärkehaltige Polymere wie Glucan, Xylan und Cellulose abzubauen. Hierfür sind Enzymmischungen im Handel,

5 die hauptsächlich aus β -Glucanase bestehen und Nebenaktivitäten aus Cellulase und Xylanase enthalten. Bei der Klarfiltration des Biers erhöhen solche Enzymzusätze die Filtrationsleistung und führen zu Einsparungen bei Filterhilfsmitteln. Weiterhin werden Glucan-Nachtrübungen verhindert. Zur Membranreinigung wurden derartige Enzyme noch nicht mit Erfolg eingesetzt.

[0005] Für diesen Zweck sind bisher lediglich beispielsweise in WO 91/333, Reinigungsmittel mit einem Gehalt an Protease und Glukanase oder gemäß Patent Abstracts of Japan Vol 14, No 90 (JP-A-1304007) Reinigungsmittel mit einzelnen Enzymen aus der Gruppe Chitinase, Cellulase, Beta-1,3-Glucanase, Pektinase und Protease vorgeschlagen worden. Gemäß Derwent Referat 78-13318A (JP-A-53001178) können zur Membranreinigung auch peroxidhaltige alkalische Lösungen verwendet werden.

[0006] Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Reinigungsverfahren für Filtrationsmembranen, insbesondere für Membranen zur Mikrofiltration, bereitzustellen, mit dem die bei der Filtration von Bier auftretenden Verblockungen beseitigt werden können.

[0007] Diese Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zum Reinigen von Filtrationsmembranen für die Bierfiltration, dadurch gekennzeichnet, daß man zumindest folgende Schritte ausführt:

- 30 a) Behandlung der Membran mit einer enzymhaltigen wäßrigen Lösung, wobei als Enzyme gleichzeitig β -Glucanases, Xylanasen und Cellulasen eingesetzt werden,
- b) Reinigung mit einer sauren wäßrigen Reinigungslösung,
- 35 c) Reinigung mit einer peroxidhaltigen alkalischen Reinigungslösung.

[0008] Dabei ist es vorzuziehen, vor und nach jedem der einzelnen Teilschritte mit Wasser zu spülen.

[0009] Die im Teilschritt a) einsetzbare Enzymmischung, die vorzugsweise β -Glucanases als Hauptkomponenten und Xylanasen und Cellulasen als Nebenkomponenten enthält, ist in der Brautechnik als Bierzusatz zur Verbesserung des Filtrationsverhaltens bekannt. Für den erfindungsgemäßen Einsatz zur Reinigung von Filtrationsmembranen enthält die Lösung vorzugsweise 0,5 bis 3 Gew.-% Enzyme. Weiterhin ist es bevorzugt, daß die wäßrige Enzymlösung außerdem 2 bis 10 Gew.-% Alkalimetall- und/oder Ammoniumphosphate, insbesondere in der Form der Triphosphate, enthält. Weiterhin ist es vorzuziehen, daß die Enzymlösung zur Einstellung des besonders wirksamen pH-Wertes im Bereich von etwa 4 bis etwa 6 1 bis 10 Gew.-% Carbonsäuren mit nicht mehr als 10 C-Atomen enthält. Hierfür sind Hydroxycarbonsäuren wie beispielsweise Milchsäure, Äpfelsäure, Weinsäure und insbesondere Citronensäure und Gluconsäure bevorzugt.

[0010] Die im Teilschritt a) einsetzbare enzymhaltige

wäßrige Lösung weist vorzugsweise eine Temperatur zwischen 15 und 50 °C auf, wobei die Temperatur beispielsweise bei 25 °C liegen kann. Dabei ist es in der Regel ausreichend, die Reinigungslösung etwa eine Stunde lang auf die Membran einwirken zu lassen. Bei sehr stark verblockten Membranen kann jedoch auch eine längere Einwirkungszeit, beispielsweise von bis zu einer Woche, benötigt werden. Vorzugsweise geht man in diesem Teilschritt a) so vor, daß man zunächst die Konzentrationsseite der Membran durch kurzzeitiges Überströmen mit der Enzylösung von einer gebildeten Deckschicht befreit. Diese Lösung verwirft man anschließend. Danach läßt man die Membran von frischer Enzylösung durchströmen und sie anschließend in dieser Lösung bis zum Ende der erwünschten Einwirkungszeit stehen.

[0011] Nach der Einwirkung der wäßrigen Enzylösung wird die Membran vorzugsweise mit Wasser gespült, wonach sich der erfindungsgemäße Teilschritt b), die Reinigung mit einer sauren wäßrigen Reinigungslösung, anschließt. Hierfür wird vorzugsweise eine saure wäßrige Reinigungslösung eingesetzt, die etwa 0,2 bis etwa 1,0 Gew.-% einer oder mehrerer Mineralsäuren enthält. Die Mineralsäuren sind vorzugsweise ausgewählt aus Salpetersäure und/oder Phosphorsäure. Geeignete Konzentrate solcher Reinigungslösungen sind im Handel erhältlich, beispielsweise unter dem Namen P3-ultrasil®75 der Firma Henkel-Ecolab, Düsseldorf. Beispielsweise kann eine 1 gew.-%ige wäßrige Lösung dieses Handelsprodukts im Teilschritt b) eingesetzt werden. Die Temperatur dieser Reinigungslösung liegt vorzugsweise zwischen 30 und 60 °C, beispielsweise bei etwa 50 °C. Die saure wäßrige Reinigungslösung soll für einen Zeitraum zwischen 10 und 60 Minuten, beispielsweise für etwa 20 Minuten, auf die Membran einwirken.

[0012] Vorzugsweise folgt auf diesen Teilschritt wieder eine Zwischenpülung mit Wasser. Der nächste erfindungswesentliche Schritt ist c) die Reinigung mit einer peroxidhaltigen alkalischen Reinigungslösung. Dabei enthält die alkalische Reinigungslösung vorzugsweise 0,05 bis 0,3 Gew.-% Wasserstoffperoxid. Dies kann als solches oder in Form von Wasserstoffperoxid-abspaltenden Verbindungen wie beispielsweise Percarbonaten, Perboraten, Peroxosulfaten oder Peroxodisulfaten eingesetzt werden. Dabei wird die Konzentration der Wasserstoffperoxid-abspaltenden Verbindungen so gewählt, daß sich hieraus eine rechnerische Konzentration von 0,05 bis 0,3 Gew.-% Wasserstoffperoxid ergibt. Die Verwendung von Wasserstoffperoxid als solchem ist vorteilhaft. Als Alkalitätsträger enthält die alkalische Reinigungslösung vorzugsweise Alkalimetallhydroxide, wie beispielsweise Natrium- und insbesondere Kaliumhydroxid. Der Gehalt an Alkalimetall-hydroxid kann beispielsweise zwischen 0,1 und 0,5 Gew.-% liegen. Beispielsweise genannt sei ein Gehalt an Kalium-hydroxid von 0,3 Gew.-%. Weitere bevorzugte Komponenten der alkalischen Reinigungslösung sind 0,2 bis 0,5 Gew.-%

5 anionische, nichtionische und/oder zwitterionische Tenside. Als anionische Tenside kommen beispielsweise Alkansulfonate mit C-Kettenlängen von 14 bis 16 in Betracht, als nichtionische Tenside vorzugsweise Ethoxylierungsprodukte von Fetalkoholen mit 12 bis 18 C-Atomen mit 20 bis 35 Ethylenoxidgruppen und als zwitterionische Tenside beispielsweise Cocosalkylamphocarboxypropionat in Betracht. Weiterhin enthält die 10 alkalische Reinigungslösung vorzugsweise 0,02 bis 0,3 Gew.-% Chelatkomplexbildner wie beispielsweise Phosphonobutantricarbonsäure-salze und/oder Ethylen diamintetraacetat und/oder Nitrolotriacetat. Mit dieser 15 alkalischen Reinigungslösung, die vorzugsweise eine Temperatur im Bereich zwischen 35 und 60 °C, beispielsweise 50 °C, aufweist, werden die Membranen im Teilschritt c) für eine Zeitdauer zwischen 10 und 60 Minuten, beispielsweise 20 Minuten, behandelt. Vorzugsweise schließt sich an diese Behandlung eine Spülung mit Wasser an.

20 [0013] Nach diesem Teilschritt c) ist das erfindungsgemäße Reinigungsverfahren abgeschlossen und die Durchgängigkeit der Membran weitgehend wieder hergestellt. Um die Membranen zuverlässig tensidfrei zu waschen, ist es jedoch vorzuziehen, einen erneuten sauren Reinigungsschritt mit einer tensidfreien Reinigungslösung vorzusehen. Hierfür kann die gleiche saure Reinigungslösung wie im Teilschritt b) verwendet werden, wobei deren Konzentration im Vergleich zu der im Teilschritt b) gewählten halbiert werden kann. Zeitdauer und Temperaturen entsprechen denjenigen des Teilschritts b). Nach dieser sauren Nachbehandlung ist eine erneute Wasserpülung empfehlenswert.

25 [0014] Das erfindungsgemäße Reinigungsverfahren wurde besonders zur Reinigung von Membranen entwickelt, die zur Mikrofiltration eingesetzt werden. Die Mikrofiltration ist als typisches Membrantrennverfahren im Stand der Technik bekannt. Siehe beispielsweise: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5. Auflage, 1991, Band 16, SS 194 und 195. Bei der Mikrofiltration werden Membranen aus unterschiedlichen Materialien eingesetzt, die Poren im Größenbereich 0,1 bis 10 Mikrometer aufweisen und die demnach größere Partikel zurückhalten. Dieser Trennprozeß erfordert üblicherweise eine hydrostatische Druckdifferenz über 30 die Membran in der Größenordnung 10 bis 500 kPa.

35 [0015] Für die Anwendung des erfindungsgemäßen Reinigungsverfahrens ist das Membranmaterial nicht kritisch. Beispielsweise ist das Verfahren für Membranen aus Polypropylen geeignet. Weitere mögliche Membranmaterialien sind Polysulfon, Polyethersulfon, PVDF, Polyamid und Nylon 66. Aber auch Keramikmembranen wie beispielsweise solche aus Siliciumkarbid, Aluminiumoxid oder Titanoxid sind mit dem erfindungsgemäßen Verfahren zu reinigen. Die Membranen können als Rohrmodule, Plattenmodule oder als Wickelmodule ausgeführt sein.

40 [0016] Durch das erfindungsgemäße Reinigungsverfahren, das man vorzugsweise einmal täglich durch-

führt, können Verblockungen von Mikrofiltrationsmembranen bei der Bierfiltration verhindert bzw. rückgängig gemacht werden. Die hierdurch erzielte verlängerte Membranstandzeit erlaubt es, Mikrofiltrationsverfahren für die Klarfiltration von Bier ökonomisch vorteilhaft einzusetzen. Solche Filtrationsverfahren sind daher geeignet, die bisher übliche Filtration über Filterhilfsmittel wie beispielsweise Kieselgur, die nach Ende ihrer Gebrauchsduer als zu entsorgender Müll anfallen, zu ersetzen.

[0017] Das erfindungsgemäße Verfahren wurde an einer Mikrofiltrationsmembran aus Polypropylen in Form eines Rohrmoduls mit einer Membranfläche von 0,2 m² und 40 m² erprobt, die zuvor durch Klarfiltration von frisch gebrautem Bier zum Verblocken gebracht wurde. Dabei wurden folgende Teilschritte ausgeführt:

- 1) Ausspülen der Anlage mit Frischwasser;
- 2) Reinigung mit einer enzymhaltigen Reinigungslösung gemäß Teilschritt a) für eine Stunde bei 25 °C;
- 3) Zwischenspülung mit Wasser;
- 4) Reinigung mit einer sauren wäßrigen Reinigungslösung gemäß Teilschritt b) (P3-ultrasil^{R75}, Henkel-Ecolab, Düsseldorf, Ansatz 1 %ig in Wasser) für 20 Minuten bei 50 °C;
- 5) Zwischenspülung mit Wasser;
- 6) Reinigung mit einer peroxidhaltigen alkalischen Reinigungslösung gemäß Teilschritt c): die wäßrige Lösung enthielt 0,14 Gew.-% H₂O₂, 0,3 Gew.-% Kaliumhydroxid, 0,1 Gew.-% Na₄-Ethyleniamintetraacetat und 0,32 Gew.-% einer Tensidmischung aus nichtionischen, zwitterionischen und anionischen Tensiden (Ethoxylierungsprodukt von Talgfettalkohol mit ca. 30 Ethylenoxideinheiten, Cocosamphocarboxypropionat und Alkansulfonat im Gewichtsverhältnis 30 : 1 : 1), Einwirkungsdauer 20 Minuten, Temperatur der Lösung 50 °C;
- 7) Zwischenspülung mit Wasser;
- 8) saure Nachspülung mit einer Reinigungslösung wie unter 4), jedoch mit halbiertter Konzentration, Behandlungsdauer 20 Minuten, Temperatur der Lösung 50 °C,
- 9) Nachspülen mit Wasser.

[0018] Nach dieser Reinigungsfolge war die ursprüngliche Durchlässigkeit der Membran wieder hergestellt. Vergleichsversuche, in denen der erfindungsgemäße Teilschritt a) weggelassen oder mit anderen Enzymmischungen, die keine β-Glucanasesen, Xylanasesen und Cellulasesen enthielten, führten nicht zu einer Aufhebung der Membranverblockung.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Reinigen von Filtrationsmembranen für die Bierfiltration, dadurch gekennzeichnet, daß man zumindest folgende Schritte ausführt:

- 5 a) Behandlung der Membran mit einer enzymhaltigen wäßrigen Lösung, wobei als Enzyme gleichzeitig β-Glucanasesen, Xylanasesen und Cellulasesen eingesetzt werden,
- 10 b) Reinigung mit einer sauren wäßrigen Reinigungslösung,
- 15 c) Reinigung mit einer peroxidhaltigen alkalischen Reinigungslösung.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man vor und nach den Teilschritten a), b) und c) mit Wasser spült.
- 25 3. Verfahren nach einem oder beiden der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrige Enzymlösung im Teilschritt a) 0,5 bis 3 Gew.-% Enzyme enthält, wobei β-Glucanasesen die Hauptkomponenten, Xylanasesen und Cellulasesen Nebenkomponenten darstellen.
- 30 4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrige Enzymlösung 2 bis 10 Gew.-% Alkalimetall- und/oder Ammoniumphosphate und 1 bis 10 Gew.-% Carbonsäuren mit nicht mehr als 10 C-Atomen enthält.
- 35 5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die saure wäßrige Reinigungslösung im Teilschritt b) 0,2 bis 1,0 Gew.-% einer oder mehrerer Mineralsäuren enthält.
- 40 6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Mineralsäuren ausgewählt sind aus Salpetersäure und/oder Phosphorsäure.
- 45 7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die peroxidhaltige alkalische Reinigungslösung im Teilschritt c) 0,05 bis 0,3 Gew.-% Wasserstoffperoxid als solchem oder in Form einer Wasserstoffperoxid-abspaltenden Verbindung, 0,2 bis 0,5 Gew.-% anionische, nichtionische und/oder zwitterionische Tenside und 0,02 bis 0,3 Gew.-% Chelatkomplexbildner enthält.
- 50 8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß nach der alkalischen Reinigung des Teilschritts c) mit oder ohne Zwischenspülung mit Wasser eine erneute saure Reinigung erfolgt.
- 55 9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den zu reinigenden Membranen um Mikrofiltrationsmembranen handelt.

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß es sich um Membranen aus Polypropylen handelt.

Claims

1. A process for cleaning filtration membranes for the filtration of beer, characterized in that it comprises at least the following steps:
 - a) treating the membrane with an enzyme-containing aqueous solution, β -glucanases, xylanases and cellulases being simultaneously used as the enzymes,
 - b) cleaning with an acidic aqueous cleaning solution,
 - c) cleaning with a peroxide-containing alkaline cleaning solution.
2. A process as claimed in claim 1, characterized in that the membrane is rinsed with water before and after steps a), b) and c).
3. A process as claimed in one or both of claims 1 and 2, characterized in that the aqueous enzyme solution used in step a) contains 0.5 to 3% by weight of enzymes, β -glucanases being the principal component and xylanases and cellulases being secondary components.
4. A process as claimed in claim 3, characterized in that the aqueous enzyme solution contains 2 to 10% by weight of alkali metal and/or ammonium phosphates and 1 to 10% by weight of carboxylic acids containing no more than 10 carbon atoms.
5. A process as claimed in one or more of claims 1 to 4, characterized in that the acidic aqueous cleaning solution used in step b) contains 0.2 to 1.0% by weight of one or more mineral acids.
6. A process as claimed in claim 5, characterized in that the mineral acids are selected from nitric acid and/or phosphoric acid.
7. A process as claimed in one or more of claims 1 to 6, characterized in that the peroxide-containing alkaline cleaning solution used in step c) contains 0.05 to 0.3% by weight of hydrogen peroxide as such or in the form of a compound releasing hydrogen peroxide, 0.2 to 0.5% by weight of anionic, non-ionic and/or zwitterionic surfactants and 0.02 to 0.3% by weight of chelate complexing agents.
8. A process as claimed in one or more of claims 1 to 7, characterized in that another acidic cleaning step is carried out after the alkaline cleaning step c) with or without intermediate rinsing with water.

9. A process as claimed in one or more of claims 1 to 8, characterized in that the membranes to be cleaned are microfiltration membranes.

5 10. A process as claimed in claim 9, characterized in that the membranes are polypropylene membranes.

Revendications

1. Procédé de nettoyage de membranes de filtration pour la filtration de la bière, caractérisé en ce qu' on effectue au moins les étapes suivantes :
 - a) traitement de la membrane avec une solution aqueuse, dans laquelle on utilise comme enzymes simultanément, des β -glucanases, des xylanases et des cellulases,
 - b) nettoyage avec une solution de nettoyage aqueuse acide,
 - c) nettoyage avec une solution de nettoyage alcaline contenant un peroxyde.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu' avant et après les étapes partielles a), b) et c), on balaye avec de l'eau.
3. Procédé selon l'une des revendications 1 et 2, ou les deux, caractérisé en ce que la solution enzymatique aqueuse dans l'étape partielle a) contient de 0,5 à 3 % en poids d'enzyme, les β -glucanases représentant le composant principal, les xylanases et les cellulases les composants secondaires.
4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que la solution enzymatique aqueuse contient de 2 à 10 % en poids de phosphates de métaux alcalins et/ou d'ammonium et de 1 à 10 % en poids d'acide carboxylique comportant au plus 10 atomes de carbone.
5. Procédé selon une ou plusieurs des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la solution de nettoyage acide aqueuse dans l'étape partielle b) contient de 0,2 à 1,0 % en poids d'un ou plusieurs acides minéraux.
6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que les acides minéraux sont choisis parmi l'acide nitrique et/ou l'acide phosphorique.

7. Procédé selon une ou plusieurs des revendications 1 à 6,
caractérisé en ce que
la solution de nettoyage alcaline contenant un peroxyde dans l'étape partielle c) contient de 0,05 à 0,3 % en poids de peroxyde d'hydrogène en tant que tel ou sous la forme d'un composé libérant du peroxyde d'hydrogène, de 0,2 à 0,5 % en poids d'agents tensioactifs anioniques, non ioniques et/ou hermaphrodites, et de 0,02 à 0,3 % en poids de formateurs de complexes de chélates. 5 10

8. Procédé selon une ou plusieurs des revendications 1 à 7,
caractérisé en ce qu'après le nettoyage alcalin de l'étape partielle c) avec ou sans rinçage intermédiaire avec de l'eau, on procède à un nouveau nettoyage acide. 15

9. Procédé selon un ou plusieurs des revendications 1 à 8,
caractérisé en ce que,
pour ce qui est des membranes à nettoyer, il s'agit de membranes de microfiltration. 20 25

10. Procédé selon la revendication 9,
caractérisé en ce qu'
il s'agit de membranes de polypropylène.

30

35

40

45

50

55

METHOD OF CLEANING MEMBRANE FILTERS

Description

[0001] The invention pertains to an enzymatic process for cleaning membranes, in particular membranes for microfiltration, which are used in breweries for the filtration of beer. The cleaning process according to the invention eliminates blocking of the membrane, so that microfiltration membranes can be used economically for the clear filtration of beer. As a result of this the hitherto conventional filtration over diatomaceous earth, which after the end of its usable life must be disposed of as waste, can be replaced by a membrane filtration with substantially less waste.

[0002] In breweries increasingly membrane filtration installations are used for different purposes. Mentioned by way of example are: 1) cold sterilisation of beer with dead-end microfiltration membranes directly upstream of the charger, 2) treatment of residual yeast beer as well as returned beer with cross-flow microfiltration, and 3) clear filtration of beer with cross-flow microfiltration instead of filtration with diatomaceous earth (still in the experimental stage).

[0003] Until now it has been virtually impossible for the filter materials made of for instance polypropylene to be cleaned such that a frictionless operating sequence is guaranteed indefinitely. The membranes are subject to different causes of blocking. On the one hand, a surface layer is formed on the membranes, which leads to losses in efficiency. This surface layer can be removed through classical cleansing. In addition, however, on the other hand an internal blocking of the membrane pores takes place, which hitherto was considered to be irreversible. This manifests itself in a continuous pressure rise or in a reduction of the efficiency of the membranes. Especially in the case of the clear filtration mentioned above under 3), the product change such as for instance lightening of the beer and removal of flavourings which accompanies the increasing membrane blocking is unpleasantly crucial. The blocking can consist of a so-called primary blocking, in which turbid matters, yeast remnants, etc. are deposited on the membrane. This type of blocking is conventionally removable. Furthermore, a so-called secondary blocking of the pores may occur, which is caused by beer components which

adsorb in the pores of the membrane. At issue here can be glucanes, higher alcohols, esters, as well as waxes, polyphenols, and polysaccharides. This type of pore blocking can now be reversed for the first time with the process according to the invention.

5 [0004] In beer brewing it is known, in so far as national rules allow this, to add enzyme mixtures to the beer, which have the task of decomposing non-starchy polymers such as glucane, xylane, and cellulose. To this end enzyme mixtures are commercially available which are composed principally of β -glucanase and contain secondary activities out of cellulase and xylanase. In the clear filtration of beer such enzyme additions increase the 10 filtration efficiency and lead to savings in filtering aids. Furthermore, glucane after-turbidity is prevented. Such enzymes are not yet successfully employed for membrane cleaning.

15 [0005] For this purpose there have been proposed until now only, for instance in WO 91/333, detergents with a content of protease and glucanase or, according to Patent Abstracts of Japan Vol 14, No 90 (JP-A-1304007), detergents with individual enzymes from the group of chitinase, cellulase, beta-1,3-glucanase, pectinase, and protease. According to Derwent Paper 78-13318A (JP-A-53001178), for membrane cleaning also peroxide-containing alkaline solutions may be used.

20 [0006] The invention has for its object to provide a cleaning process for filtration membranes, in particular for membranes for microfiltration, with which the blocking which occurs in the filtration of beer can be eliminated.

25 [0007] This problem is solved by a process for the cleaning of filtration membranes for the filtration of beer, characterised in that at least the following steps are performed:

- a) treatment of the membrane with an enzyme-containing aqueous solution, with β -glucanases, xylanases, and cellulases being used equilaterally as enzymes,
- 30 • b) cleaning with an acidic aqueous cleaning solution,
- c) cleaning with a peroxide-containing alkaline cleaning solution.

[0008] In this process it is preferred to rinse with water before and after each individual partial step.

5 [0009] The emzyme mixture to be used in partial step a), which preferably contains β -glucanases as principal components and xylanases and cellulases as secondary components, is known in the state of the art of brewing as a beer supplement to improve the filtration behaviour. For the use according to the invention for the cleaning of filtration membranes, the solution preferably contains 0.5 to 3 wt.% of enzymes.

10 Furthermore, it is preferred that the aqueous enzyme solution in addition contains 2 to 10 wt.% of alkalinetal and/or ammonium phosphates, in particular in the form of triphosphates. Furthermore, it is preferred that for setting the particularly effective pH-value in the range of about 4 to about 6, the enzyme solution contains 1 to 10 wt.% of carboxylic acids with not more than 10 C-atoms. To this end hydroxycarboxylic acids

15 such as for instance lactic acid, malic acid, tartaric acid, and in particular citric acid and gluconic acid are preferred.

[0010] The enzyme-containing aqueous solution which can be used in partial step a) preferably has a temperature between 15 and 50°C, with the temperature for instance being at 25°C. In that case as a rule it suffices to have the cleaning solution act on the membrane for about an hour. In the case of very seriously blocked membranes, however, a longer reaction time, for instance up to a week, may be needed. Preferably, one proceeds such in this partial step a) that first the concentrate side of the membrane is freed of a formed surface layer through a short-term overflowing with the enzyme solution. This solution is subsequently discarded. After this one lets fresh enzyme solution flow through the membrane and subsequently leaves it to stand in this solution until the end of the desired reaction period.

[0011] After the reaction of the aqueous enzyme solution the membrane preferably is rinsed with water, after which partial step b) according to the invention, the cleaning with an acidic aqueous cleaning solution, follows. To this end preferably an acidic aqueous cleaning solution is used which contains about 0.2 to about 1.0 wt.% of one or

several mineral acids. The mineral acids are preferably selected from nitric acid and/or phosphoric acid. Suitable concentrates of such cleaning solutions are commercially available, for instance under the name P3-ultrasil^R75 of Henkel-Ecolab, Düsseldorf. For instance a 1 wt.% aqueous solution of this commercial product can be used in partial

5 step b). The temperature of this cleaning solution preferably is between 30 and 60°C, for instance at about 50°C. The acidic aqueous cleaning solution should react on the membrane for a period of time of between 10 and 60 minutes, for instance for about 20 minutes.

10 [0012] Preferably, this partial step is again followed by an intermediate rinsing with water. The next step essential to the invention is c), the cleaning with a peroxide-containing alkaline cleaning solution. In this process the alkaline cleaning solution preferably contains 0.05 to 0.3 wt.% of hydrogen peroxide. This can be used as such or in the form of hydrogen peroxide-releasing compounds such as for instance

15 percarbonates, perborates, peroxosulfates or peroxodisulfates. In that case the concentration of the hydrogen peroxide-releasing compounds is selected such that a mathematical concentration of 0.05 to 0.3 wt.% hydrogen peroxide results therefrom. The use of hydrogen peroxide as such is advantageous. As alkalinity carrier the alkaline cleaning solution preferably contains alkali metal hydroxides, such as for instance

20 sodium and in particular potassium hydroxide. The content of alkali metal hydroxide can for instance be between 0.1 and 0.5 wt.%. Mentioned for instance is a content of potassium hydroxide of 0.3 wt.%. Further preferred components of the alkaline cleaning solution are 0.2 to 0.5 wt.% of anionic, nonionic, and/or zwitterionic surfactants. As anionic surfactants are eligible for instance alkane sulfonates with C-chain lengths of 14

25 to 16, as nonionic surfactants preferably ethoxylation products of fatty alcohols with 12 to 18 C-atoms with 20 to 35 ethylene oxide groups, and as zwitterionic surfactants for instance cocoalkylamphocarboxypropionate. Furthermore, the alkaline cleaning solution preferably contains 0.02 to 0.3 wt.% of chelate complexing agents such as for instance phosphonobutane tricarboxylic acid salts and/or ethylene diamine tetraacetate and/or

30 nitrilotriacetate. With this alkaline cleaning solution, which preferably has a temperature in the range between 35 and 60°C, for instance 50°C, the membranes are treated in

partial step c) for a period of time between 10 and 60 minutes, for instance 20 minutes. Preferably, this treatment is followed by a rinsing with water.

[0013] After this partial step c) the cleaning process according to the invention is 5 finished and the permeability of the membrane largely restored. In order to wash the membranes reliably surfactant-free, it is preferred, however, to provide a new acidic cleaning step with a surfactant-free cleaning solution. For this the same acidic cleaning solution can be used as in partial step b), in which case the concentration thereof can be halved in comparison with the one selected in partial step b). The period of time and the 10 temperatures correspond to those of partial step b). After this acidic aftertreatment a renewed rinsing with water is recommended.

[0014] The cleaning process according to the invention was developed especially for the 15 cleaning of membranes which are used for microfiltration. Microfiltration is known in the state of the art as a typical membrane separation process. See for instance: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 5th Edition, 1991, Volume 16, pp. 194 and 195. In microfiltration membranes of different materials are used which have pores in the size range of 0.1 to 10 micrometers and which as a result detain larger particles. This separation process conventionally requires a hydrostatic pressure difference over 20 the membrane of the order of magnitude of 10 to 500 kPa.

[0015] For the use of the cleaning process according to the invention the membrane 25 material is not critical. For instance, the process is suitable for membranes made of polypropylene. Further possible membrane materials are polysulfone, polyether sulfone, PVDF, polyamide, and nylon H66. But also ceramic membranes such as for instance those of silicon carbide, aluminium oxide or titanium oxide can be cleaned using the process according to the invention. The membranes can have the form of a tubular module, plate module or a spiral module.

30 [0016] By means of the cleaning process according to the invention, which preferably is carried out once a day, blocking of microfiltration membranes in the filtration of beer can be prevented or reversed. The desired membrane service life achieved as a result of

this makes it possible to employ microfiltration processes for the clear filtration of beer to economic advantage. Such filtration processes are therefore suitable to replace the hitherto common filtration over filtering aids such as for instance diatomaceous earth, which after the end of their useful life accumulate as waste to be disposed of.

5

[0017] The process according to the invention was tested on a microfiltration membrane made of polypropylene in the form of a tubular module with a membrane surface of 0.2 m² and 40 m², which earlier had been brought to blocking by clear filtration of freshly brewed beer. In this process the following partial steps were performed:

10

- 1) rinsing of the installation with fresh water;
- 2) cleaning with an enzyme-containing cleaning solution according to partial step a) for one hour at 25°C;
- 3) intermediate rinsing with water;
- 15 4) cleaning with an acidic aqueous cleaning solution according to partial step b) (P3-ultrasil^R75, Henkel-Ecolab, Düsseldorf, formulation 1% in water) for 20 minutes at 50°C;
- 5) intermediate rinsing with water;
- 6) cleaning with a peroxide-containing alkaline cleaning solution according to 20 partial step c): the aqueous solution contained 0.14 wt.% H₂O₂, 0.3 wt.% potassium hydroxide, 0.1 wt.% Na₄-ethylene diamine tetraacetate, and 0.32 wt.% of a surfactant mixture made up of nonionic, zwitterionic, and anionic surfactants (ethoxylation product of tallow fatty alcohol with c. 30 ethylene oxide units, cocoamphocarboxypropionate, and alkane sulfonate in a weight 25 ratio of 30:1:1), reaction time 20 minutes, temperature of the solution 50°C;
- 7) intermediate rinsing with water;
- 8) acid after-rinsing with a cleaning solution as under 4), but with half the concentration, duration of the treatment 20 minutes, temperature of the solution 50°C,
- 30 9) after-rinsing with water.

[0018] After this cleaning sequence the original permeability of the membrane was restored. Comparative tests in which partial step a) according to the invention was left out or with other enzyme mixtures not containing β -glucanases, xylanases, and cellulases, did not lead to the membrane blocking being abolished.

CLAIMS

1. A process for cleaning filtration membranes for the filtration of beer, characterized in that it comprises at least the following steps:

5 o a) treating the membrane with an enzyme-containing aqueous solution, β -glucanases, xylanases, and cellulases being simultaneously used as the enzymes,
 o b) cleaning with an acidic aqueous cleaning solution,
 o c) cleaning with a peroxide-containing alkaline cleaning solution.

10

2. A process as claimed in claim 1, characterised in that the membrane is rinsed with water before and after steps a), b), and c).

15

3. A process as claimed in one or both of claims 1 and 2, characterised in that the aqueous enzyme solution used in step a) contains 0.5 to 3% by weight of enzymes, β -glucanases being the principal component and xylanases and cellulases being secondary components.

20

4. A process as claimed in claim 3, characterised in that the aqueous enzyme solution contains 2 to 10% by weight of alkali metal and/or ammonium phosphates and 1 to 10% by weight of carboxylic acids containing no more than 10 carbon atoms.

25

5. A process as claimed in one or more of claims 1 to 4, characterised in that the acidic aqueous cleaning solution used in step b) contains 0.2 to 1.0% by weight of one or more mineral acids.

30

6. A process as claimed in claim 5, characterised in that the mineral acids are selected from nitric acid and/or phosphoric acid.

7. A process as claimed in one or more of claims 1 to 6, characterised in that the peroxide-containing alkaline cleaning solution used in step c) contains 0.05 to 0.3% by weight of hydrogen peroxide as such or in the form of a compound releasing hydrogen peroxide, 0.2 to 0.5% by weight of anionic, nonionic and/or 5 zwitterionic surfactants and 0.02 to 0.3% by weight of chelate complexing agents.
8. A process as claimed in one or more of claims 1 to 7, characterised in that another acidic cleaning step is carried out after the alkaline cleaning step c) with or 10 without intermediate rinsing with water.
9. A process as claimed in one or more of claims 1 to 8, characterised in that the membranes to be cleaned are microfiltration membranes.
- 15 10. A process as claimed in claim 9, characterised in that the membranes are polypropylene membranes.